



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 235**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06005452 .5**
96 Fecha de presentación : **17.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1705220**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo.**

30 Prioridad: **26.03.2005 DE 10 2005 013 957**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.01.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.01.2010

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Bauer, Harald;**
Höroid, Sebastian y
Krause, Werner

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 332 235 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 332 235 T3

Preferiblemente, los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo contienen

6 al 99,99% en peso de componente A

6 al 90% en peso de componente B

0 al 20% en peso de componente C

0,01 al 20% en peso de componente D.

Preferiblemente, los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo contienen

6 al 99,89% en peso de componente A

6 al 90% en peso de componente B

0,1 al 20% en peso de componente C

0,01 al 20% en peso de componente D.

Preferiblemente, los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo contienen

20 al 98,9% en peso de componente A

20 al 74% en peso de componente B

1 al 10% en peso de componente C

0,1 al 5% en peso de componente D.

La suma de los componentes siempre asciende al 100% en peso.

Preferiblemente, en el caso del componente B se trata de fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem, polifosfatos de melon, cianurato de melamina y/o productos de condensación de melamina como melam, melem y/o melon.

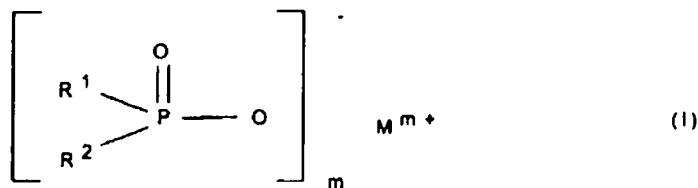
Preferiblemente, en el caso del componente C se trata de hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, borato de magnesio, carbonato cálcico, borato de calcio, piroborato de calcio, óxido de cinc, hidróxido de cinc, borato de cinc, fosfato de cinc y/o pirofosfato de cinc.

Los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención tienen después del tratamiento térmico valores de color L preferidos de 80 a 99,9, con especial preferencia 85 a 98.

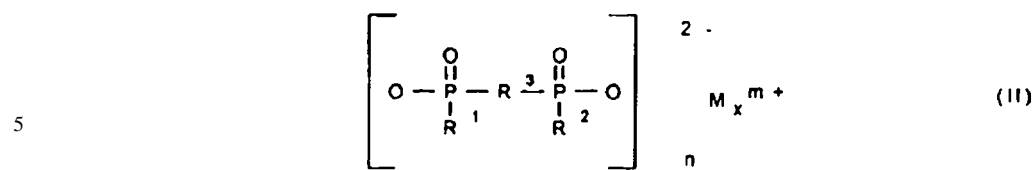
Los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención tienen valores de color a preferidos de -2 a +2, con especial preferencia -1 a +1,5.

Los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención tienen valores de color b preferidos de -2 a +8, con especial preferencia -1 a +7.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo caracterizado porque se aglomeran agregados y/o partículas primarias de una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o de sus polímeros



ES 2 332 235 T3



10 en las que

R^1, R^2 son iguales o distintos y significan alquilo C_1-C_6 , lineal o ramificado, y/o arilo;

R^3 significa alquileno C_1-C_{10} , lineal o ramificado, arileno C_6-C_{10} , alquil C_6-C_{10} -arileno o aril C_6-C_{10} -alquileno;

15 M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Zn, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base de nitrógeno protonada;

m significa 1 a 4; n 1 a 4; x 1 a 4,

20 en presencia de un coadyuvante y, si procede, un coadyuvante de granulación, opcionalmente se elimina el coadyuvante de granulación, opcionalmente se clasifican aglomerados de tamaño adecuado y opcionalmente se procesan aglomerados de tamaño no adecuado y se recirculan al proceso de aglomeración.

25 En el procedimiento previamente mencionado se añade preferiblemente al menos un sinergista que contiene un compuesto de nitrógeno, fósforo o fósforo-nitrógeno y/o compuestos de los elementos del grupo II a y/o IIb durante la aglomeración.

30 La invención también se refiere a masas de moldeo de polímero ignífugas que contienen 1 al 50% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

35 0 al 60% en peso de aditivos

0 al 60% en peso de carga.

40 La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de masas de moldeo de polímero ignífugas en el que los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 se homogeneizan en la masa fundida de polímero con el gránulo de polímero y eventualmente aditivos en una unidad de mezclado a mayores temperaturas y a continuación se extrae, se enfría y se divide en partes la hebra de polímero homogeneizada.

45 La invención también se refiere a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero que contienen 1 al 50% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6

50 1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

0 al 60% en peso de aditivos

55 0 al 60% en peso de carga.

60 Preferiblemente, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero ignífugos contienen 60 al 98% en peso de masa de moldeo de polímero ignífuga según la reivindicación 7, 2 al 40% en peso de polímero o mezclas de los mismos.

65 Preferiblemente, el tamaño medio de partícula de los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención asciende a de 0,1 a 3.000 μm , con especial preferencia 100 a 3.000 μm y especialmente 200 a 2.000 μm . Los tamaños de partícula más pequeños no cumplen el objetivo de la libertad del polvo. Los tamaños de partícula mayores dan productos con elevada abrasión y bajo peso aparente.

Preferiblemente, la densidad aparente de los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención asciende a de 80 a 1500 g/l, con especial preferencia 80 a 800 g/l y especialmente 200 a

ES 2 332 235 T3

500 g/l y 200 a 400 g/l. Las densidades aparentes más bajas dificultan la incorporación en el polímero con la prensa extrusora para dar masas de moldeo de polímero ignífugas debido al alto contenido de aire. Las densidades aparentes mayores no pueden prepararse mediante aglomeración o sólo difícilmente.

5 Preferiblemente, el contenido de humedad residual de los agregados de fosfinato o de sinergistas utilizados asciende a del 0,05 al 30% en peso, preferiblemente 0,1 al 50% en peso. Los agregados de fosfinato o de sinergistas con mayores contenidos de humedad residual ya no pueden manipularse ya que tienden a aglutinarse. Los agregados de fosfinato o de sinergistas con menores contenidos de humedad residual son técnicamente difíciles de preparar. Preferiblemente, el diámetro medio de partícula de los agregados de fosfinato o de sinergistas utilizados asciende a de 0,1 a 500 μm , con especial preferencia 1 a 100 μm .

Preferiblemente, el diámetro medio de partícula de los agregados de fosfinato o de sinergistas asciende a de 0,1 a 50 μm , con especial preferencia 1 a 10 μm .

15 Los agregados de fosfinato o de sinergistas con mayores diámetros medios de partícula producen faltas de homogeneidad en los cuerpos de moldeo de polímero ignífugos. Los agregados de fosfinato o de sinergistas con menores diámetros medios de partícula son técnicamente difíciles de preparar.

20 Los valores de color previamente mencionados se especifican en el sistema según Hunter (sistema CIE-LAB, Commission Internationale d'Eclairage). Los valores de L van de 0 (negro) a 100 (blanco), los valores de a de -a (verde) a +a (rojo) y los valores de b de -b (azul) a +b (amarillo).

25 Los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo con valores de L inferiores al intervalo mencionado según la invención en la página 5 requieren una mayor utilización de pigmento blanco. Las sales de ácido diorganilfosfínico con valores de a o b fuera del intervalo según la invención también requieren una mayor utilización de pigmento blanco. Éste empeora las propiedades de estabilidad mecánica del cuerpo de moldeo de polímero (por ejemplo, módulo de elasticidad).

30 Preferiblemente, la abrasión de los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo asciende a del 30 al 95%, con especial preferencia del 40 al 80%.

35 Preferiblemente, el contenido de humedad residual de los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo asciende a del 0,05 al 2, con especial preferencia del 0,1 al 1% en peso. Las humedades residuales fuera del intervalo preferido según la invención perjudican la tolerancia con el polímero. Esto significa peores propiedades de resistencia y elasticidad de las masas de moldeo de polímero ignífugas y de los cuerpos de polímero ignífugos.

40 Por el término aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo también se entiende según la invención partículas de una composición de agente ignífugo termoestabilizada que contiene fósforo que está constituida por partículas primarias y/o agregados/partículas primarias de una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o sus polímeros y al menos un sinergista y que están unidas entre sí por un coadyuvante.

45 Preferiblemente, M en las fórmulas (I) y (II) significa calcio, aluminio, cinc o titanio.

Por bases de nitrógeno protonadas se entiende preferiblemente las bases protonadas de amoníaco, melamina, trietanolamina, especialmente NH_4^+ .

50 Preferiblemente, R^1 , R^2 son iguales o distintos y significan alquilo C_1 - C_6 , lineal o ramificado, y/o fenilo.

Con especial preferencia, R^1 , R^2 son iguales o distintos y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

55 R^3 significa preferiblemente metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metilfenileno, etilfenileno, terc-butilfenileno, metilnaftaleno, etilnaftaleno o terc-butilnaftaleno; fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno o fenilbutileno.

En el caso de los sinergistas se trata preferiblemente de uno tal que contiene un compuesto de nitrógeno, fósforo o fósforo-nitrógeno.

60 Los sinergistas adecuados son fosfato de melamina (por ejemplo, [®]Melapur MPH, [®]Melapur MP de la empresa Ciba-DSM Melapur), acetato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina (por ejemplo, [®]Budit 311 de la empresa Budenheim, [®]MPP-B de la empresa Sanwa Chemicals), polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melam y/o polifosfatos de melon. Se prefieren especialmente polifosfatos de melamina como [®]Melapur 200/70, [®]Melapur CGX FR231 de la empresa Ciba-DSM Melapur, [®]Budit 3141, 3141 CA y 3141 CB y polifosfato de melamina/pirofosfato de melamina de los tipos 13-1100, 13-1105, 13-1115, MPP02-244 de la empresa Hummel-Croton y [®]PMP-100 o [®]PMP-200 de la empresa

ES 2 332 235 T3

Nissan Chemical Industries, Japón. También son adecuados: [®]Melapur MC 25, [®]Melapur MC o [®]Melapur MC XL de la empresa Ciba-DSM Melapur y polifosfatos de melamina-amonio.

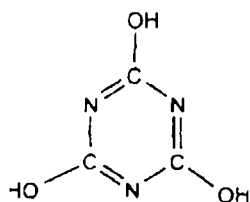
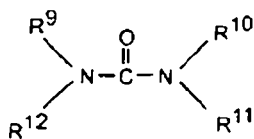
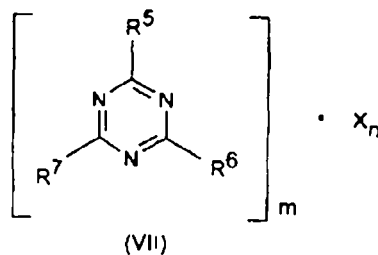
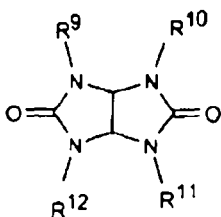
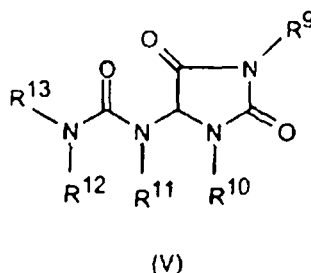
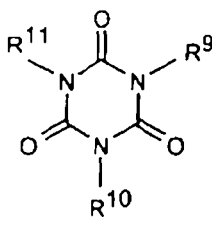
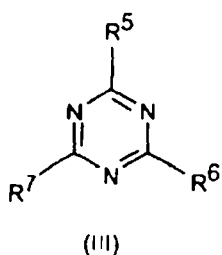
En otra forma de realización se prefieren productos de condensación de la melamina (por ejemplo, melam, melem y/o melon) o productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico, así como mezclas de los productos mencionados. Los productos de condensación de la melamina son, por ejemplo, melem, melam o melon o compuestos altamente condensados de este tipo, así como mezclas de los mismos y pueden prepararse, por ejemplo, mediante un procedimiento que se describe en el documento WO-96/16948.

Por los productos de reacción con ácido fosfórico se entiende compuestos que se forman mediante reacción de melamina o los compuestos de melamina condensados como melam, melem o melón, etc. con ácido fosfórico. Ejemplos de éstos son polifosfato de melamina, polifosfato de melam ([®]PMP-200TM de la empresa Nissan Chemical Industries) y polifosfato de melem ([®]PMP-300TM de la empresa Nissan Chemical Industries) o polisales mixtas como se describen, por ejemplo, en el documento WO 98/39306. Los compuestos mencionados ya se conocen de la bibliografía y también pueden prepararse mediante otros procedimientos distintos a la reacción directa con ácido fosfórico. El polifosfato de melamina puede prepararse, por ejemplo, análogamente al documento WO 98/45364 mediante la reacción de ácido polifosfórico y melamina o análogamente al documento WO 98/08898 mediante la condensación de fosfato de melamina o pirofosfato de melamina.

Según la invención, como sinergistas se prefieren además ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), productos de condensación de melamina como melam, melem y/o melon, cianurato de melamina (por ejemplo, [®]Melapur MC o [®]Melapur MC XL de la empresa Ciba-DSM Melapur), diciandiamida y/o guanidina.

Según la invención, como sinergistas se prefieren además fosfatos que contienen nitrógeno de fórmulas $(\text{NH}_4)_y\text{H}_3\text{-yPO}_4$ o $(\text{NH}_4)_z\text{PO}_3$, con y igual a 1 a 3 y z igual a 1 a 10.000.

Según la invención, como sinergistas se prefieren compuestos de nitrógeno como alantoína, melamina, ácido cianúrico, glicolurilo, urea y sus derivados, por ejemplo, aquellos de fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de los mismos



ES 2 332 235 T3

en las que

- 5 R^5 a R^7 significan hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_{16} o alquil C_5-C_{16} -cicloalquilo, opcionalmente sustituidos con una función hidroxilo o una hidroxialquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , acilo C_1-C_8 , aciloxi C_1-C_8 , arilo C_6-C_{12} o aril C_6-C_{12} -alquilo, $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como de N-alicíclico o N-aromático,
- 10 R^8 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_{16} o alquil C_5-C_{16} -cicloalquilo, opcionalmente sustituidos con una función hidroxilo o una hidroxialquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , acilo C_1-C_8 , aciloxi C_1-C_8 o arilo C_6-C_{12} o aril C_6-C_{12} -alquilo,
- 15 R^9 a R^{13} significan los mismos grupos que R^8 , así como $-OR^8$,
- m y n representan, independientemente entre sí, 1, 2, 3 ó 4,
- 15 X representa ácidos que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

20 Los sinergistas preferidos son compuestos de los elementos del grupo IIa y/o IIb, se prefieren especialmente compuestos de los elementos calcio, magnesio y cinc.

25 Los sinergistas preferidos entre los compuestos de magnesio son óxido de magnesio, hidróxido de magnesio (por ejemplo, [®]Magnifin H5 de la empresa Albermarle), hidróxidos de óxido de magnesio, hidrotalcita, dihidrotalcita, carbonatos de magnesio, carbonatos de hidróxido de magnesio, carbonatos de magnesio-calcio, fosfato de magnesio y/o pirofosfato de magnesio monobásico, dibásico, tribásico.

30 Los sinergistas preferidos entre los compuestos de calcio son borato de calcio, piroborato de calcio, carbonato cálcico, hidróxido de calcio, fosfato de calcio y/o pirofosfato de calcio monobásico, dibásico, tribásico.

35 Los sinergistas preferidos son compuestos de cinc, por ejemplo, óxido de cinc (por ejemplo, óxido de cinc activo de Rhein Chemie, Brüggemann KG, cincita o calamina; óxido de cinc estándar, blanco de cinc G6, óxido de cinc 2011, óxido de cinc F-80, blanco de cinc Pharma 8, blanco de cinc Pharma A, blanco de cinc Rotsiegel, blanco de cinc Weissiegel de la empresa Grillo-Werke AG), hidróxido de cinc y/u óxido de cinc hidratado.

40 Los sinergistas preferidos son sales de cinc de los oxoácidos del grupo IVa (carbonato de cinc anhidro, carbonato de cinc básico, carbonato de hidróxido de cinc, carbonato de cinc básico hidratado, silicato de cinc (básico), hexafluorosilicato de cinc, hexafluorosilicato de cinc hexahidratado, estannato de cinc y/o carbonato de hidróxido de cinc-magnesio-aluminio).

45 Los sinergistas preferidos también son sales de cinc de los oxoácidos del grupo IIIa (borato de cinc, por ejemplo, [®]Firebrake ZB, [®]Firebrake 415 de la empresa Borax).

50 Los sinergistas preferidos también son sales de cinc de los oxoácidos del grupo Va (fosfato de cinc, pirofosfato de cinc).

55 Los sinergistas preferidos son además sales de cinc de los oxoácidos de los metales de transición (hidróxido de cromato de cinc (VI) (amarillo de cinc), cromita de cinc, molibdato de cinc, por ejemplo, [®]Kemgard 911 B, permanganato de cinc, molibdato de cinc-silicato de magnesio, por ejemplo, [®]Kemgard 911 C de la empresa Sherwin-Williams Company, permanganato de cinc).

60 Como sinergistas también se prefieren sales de cinc con aniones orgánicos como sales de cinc de ácidos mono, di, oligo, policarboxílicos (sales de ácido fórmico (formiatos de cinc), de ácido acético (acetatos de cinc, acetato de cinc hidratado, galzin), de ácido trifluoroacético (trifluoroacetato de cinc hidratado), propionato de cinc, butirato de cinc, valerato de cinc, caprilato de cinc, oleato de cinc, estearato de cinc ([®]Liga 101 de la empresa Greven Fett-Chemie), de ácido oxálico (oxalato de cinc), de ácido tartárico (tartrato de cinc), ácido cítrico (citrato de cinc tribásico dihidratado), ácido benzoico (benzoato), salicilato de cinc, ácido láctico (lactato de cinc, lactato de cinc trihidratado), ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxilo ácidas (fenolato de cinc, etc.), para-fenolsulfonato de cinc, para-fenolsulfonato de cinc hidratado, acetilacetato de cinc hidratado, tannato de cinc, dimetil-ditiocarbamato de cinc y/o trifluorometanosulfonato de cinc.

65 Los sinergistas preferidos son además fosfuros de cinc, sulfuros de cinc, seleniuros de cinc y telururos de cinc.

Los sinergistas preferidos son compuestos de los elementos del grupo IIIa, con especial preferencia de aluminio y boro.

Los sinergistas preferidos son compuestos de aluminio, por ejemplo, óxido de aluminio, hidróxido de óxido de aluminio (boemita, diáspora), hidróxido de aluminio (bayerita, gibsitita, hidrargilita) o fosfato de aluminio.

Los sinergistas preferidos son compuestos de boro, por ejemplo, fosfato de boro.

ES 2 332 235 T3

Los sinergistas preferidos son compuestos de estaño, por ejemplo, óxido de estaño, óxidos de estaño hidratados, hidróxido de estaño (II) y/o sulfuro de estaño.

Los sinergistas preferidos también son carbodiimidias (por ejemplo, [®]Stabaxol 1, [®]Stabaxol P, Stabaxol KE 9193 de la empresa Rhein Chemie) N,N'-díciclohexilcarbodiimida y/o poliisocianatos (por ejemplo, [®]Basonat HI 100 o [®]Vestanat T 1890/100), carbonilbis-caprolactama (empresa Allinco) o polímeros de estireno-acrilo ([®]Joncryl ADR-4357 de la empresa Johnson); fenoles estéricamente impedidos (por ejemplo, [®]Hostanox OSP 1), aminas y estabilizadores de la luz estéricamente impedidos (por ejemplo, [®]Chimasorb 944, tipos de [®]Hostavin), fosfonitas y antioxidantes (por ejemplo, Sandostab[®] P-EPQ de la empresa Clariant) y agentes antiadherentes (tipos de [®]Licomont de la empresa Clariant).

Coadyuvantes

El coadyuvante se elige de forma que en la incorporación en el polímero el aglomerado se rompe en agregados separados y/o partículas primarias con un tamaño de partícula medio de 0,1 a 500 μm .

El coadyuvante une entre sí los agregados y las partículas primarias, pero no tan fuertemente que éstos no puedan dispersarse de nuevo en un polímero. Esto significa que deberán elegirse diferentes coadyuvantes dependiendo del proceso y/o las condiciones de proceso con las que deberá incorporarse el agente ignífugo termoestabilizado que contiene fósforo en los polímeros.

En el caso del coadyuvante se trata preferiblemente de homopolímeros o polímeros mixtos basados en al menos un monómero del grupo ácido acrílico, amidas, derivados de celulosa, epóxidos, ésteres, ácido hidroxiacrílico, ácido metacrílico, olefinas, estearatos, uretanos, acetato de vinilo, derivados de alcohol vinílico, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o mezclas de éstos.

Preferiblemente, como coadyuvante se utiliza una polivinilpirrolidona con un peso molecular entre 5.000 y 2.000.000, preferiblemente una tal con un peso molecular entre 5.000 y 200.000, con especial preferencia una tal con un peso molecular entre 7.000 y 11.000 o en otra forma de realización con un peso molecular entre 1.200.000 y 2.000.000.

Preferiblemente, como coadyuvante también se utiliza poli(alcohol vinílico), polivinilbutiral (PVB), polivinilcaprolactama, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y/o carboximetilcelulosa de sodio.

Los coadyuvantes preferidos son especialmente policarboxilatos.

Los policarboxilatos preferidos son polímeros basados en al menos uno de los siguientes monómeros, como poliacrilatos, polihidroxiacrilatos, polimaleatos, polimetacrilatos o mezclas de éstos.

Los policarboxilatos adecuados son, por ejemplo, las sales de sodio de ácido poliacrílico o de ácido polimetacrílico, por ejemplo, aquellas con una masa molecular relativa de 800 a 150.000 (referida al ácido).

Los policarboxilatos copoliméricos adecuados son especialmente aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico, acroleína, acetato de vinilo y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente adecuados copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen del 50 al 90% en peso de ácido acrílico y del 50 al 10% en peso de ácido maleico. La relación de unidades de acrilato respecto a maleato en tales copolímeros puede ascender preferiblemente a de 30:1 a aproximadamente 1:1, con especial preferencia de aproximadamente 10:1 a 2:1. Su masa molecular relativa, referida al ácido libre, asciende en general a de 2.000 a 200.000, preferiblemente 10.000 a 120.000 y especialmente 50.000 a 100.000. Los productos habituales en el comercio son, por ejemplo, [®]Sokalan CP 5 y PA 30 de BASF, [®]Alcosperse 175 mal 177 de Alco, [®]LMW 45 de NorsoHAAS.

Preferiblemente, como policarboxilato se utiliza un homo y/o copolímero de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido poliaspártico, ácido sacárico y/u otros monómeros.

A éstos pertenecen los homopolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico o sus copolímeros con otros monómeros etilénicamente insaturados como, por ejemplo, acroleína, ácido dimetilacrílico, ácido etilacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido met(alil)sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, así como monómeros que contienen grupos de ácido fosfórico como, por ejemplo, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico y ácido acrilamidometilpropanofosfónico y sus sales, así como sulfatos de hidroxietil(met)acrilato, sulfatos y fosfato de alcohol alílico.

Para la aplicación según la invención son adecuados terpolímeros especialmente biodegradables que pueden obtenerse mediante polimerización de

- a) 10 al 70% en peso de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 8 átomos de C o sus sales

ES 2 332 235 T3

- b) 20 al 85% en peso de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de C o sus sales
- 5 c) 1 al 50% en peso de monómeros monoinsaturados que después de la saponificación liberan grupos hidroxilo en la cadena polimérica
- d) 0 al 10% en peso de otros monómeros radicalícamente copolimerizables,

ascendiendo la suma de los monómeros según a) a d) al 100% en peso, en disolución acuosa y saponificación de los monómeros según c).

Para la aplicación según la invención se prefiere una saponificación en medio ácido.

15 Para la aplicación según la invención también son adecuados polímeros de injerto de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y polisacáridos modificados. Los polímeros de injerto con proteínas de origen animal y vegetal, especialmente también con proteínas modificadas, también son muy adecuados para la aplicación según la invención.

Del grupo de los polímeros de injerto se utilizan preferiblemente copolímeros de azúcar u otros compuestos polihidroxílicos y una mezcla de monómeros de la siguiente composición:

- a) 45 al 96% en peso de ácido monocarboxílico C_3 a C_{10} monoetilénicamente insaturado o mezclas de ácidos monocarboxílicos C_3 a C_{10} y/o sus sales con cationes monovalentes
- 25 b) 4 al 55% en peso de monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos de ácido mono-sulfónico, ésteres de ácido sulfúrico monoetilénicamente insaturados, ácido vinilfosfónico y/o las sales de estos ácidos con cationes monovalentes
- c) 0 al 30% en peso de compuestos monoetilénicamente insaturados solubles en agua que están modificados con 2 a 50 moles de óxido de alquileo por mol de compuesto monoetilénicamente insaturado.

Otros polímeros adecuados son ácidos poliaspárticos o sus derivados en forma sin neutralizar o sólo parcialmente neutralizada. Normalmente, los ácidos poliaspárticos se producen en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio. 35 A partir de éstas pueden obtenerse los productos sin neutralizar o sólo parcialmente neutralizados mediante adición de cantidades correspondientes de ácidos orgánicos o inorgánicos y, si procede, separación de las sales formadas.

Tales productos también pueden obtenerse mediante la reacción térmica de ácido maleico y amoníaco o mediante la condensación de ácido aspártico y la posterior hidrólisis de la polisuccinimida formada.

Para la preparación de un compuesto de cinc soluble de un ácido policarboxílico son especialmente adecuados polímeros de injerto de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y otros monómeros etilénicamente insaturados basados en sales de ácido poliaspártico como se forman normalmente en la hidrólisis de la polisuccinimida previamente descrita. En este caso puede renunciarse a la adición en caso contrario necesaria de ácido para la preparación de la forma sólo parcialmente neutralizada del ácido poliaspártico. La cantidad de poliaspartato se elige normalmente de forma que el grado de neutralización de todos los grupos carboxilo incorporados en el polímero no supere el 80%, preferiblemente el 60%.

Como intervalos preferidos para los polímeros previamente descritos son válidos:

50 Masa molar media: 1.000 a 100.000 g/mol, preferiblemente 2.000 a 70.000 g/mol y con especial preferencia 2.000 a 35.000 g/mol.

Grado de neutralización de los grupos de ácido: 0 al 90%, preferiblemente 30 al 70%.

55 Contenido de agua de las disoluciones de polímero: 30 al 70% en peso, preferiblemente 40 al 60% en peso.

Viscosidad de las disoluciones de polímero: inferior a 2000 Pa*s a 20°C.

60 El valor de pH de la disolución de polímero deberá ser inferior a 5,5.

Los coadyuvantes preferidos también son polímeros biodegradables con más de dos unidades de monómero distintas, por ejemplo, aquellos que como monómeros contienen sales de ácido acrílico y de ácido maleico, así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o aquellos que como monómeros contienen sales de ácido acrílico y de ácido 2-alquilalilsulfónico, así como derivados de azúcar.

ES 2 332 235 T3

Los coadyuvantes preferidos son copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos como éteres vinilmetílicos, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que la proporción de ácido asciende a al menos el 50% en peso.

5 Los policarboxilatos preferidos se consideran en forma de sus sales solubles en agua, especialmente en forma de las sales de metal alcalino, especialmente de las sales de sodio y/o potasio.

10 Los policarboxilatos preferidos también son terpolímeros. Los terpolímeros preferidos contienen en este caso del 60 al 95% en peso, especialmente del 70 al 90% en peso, de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, con especial preferencia ácido acrílico o acrilato, y ácido maleico o maleato, así como del 5 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso, de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. En este caso se prefieren muy especialmente terpolímeros en los que la relación de peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato respecto a ácido maleico o maleato se encuentra entre 1 : 1 y 4 : 1, preferiblemente entre 2 : 1 y 3 : 1 y especialmente 2,1 y 2,5 : 1. En este caso, tanto las cantidades como las relaciones de peso se refieren a los ácidos.

15 Los policarboxilatos preferidos son terpolímeros que en este caso contienen del 40 al 60% en peso, especialmente del 45 al 55% en peso, de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, con especial preferencia ácido acrílico o acrilato, del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 15 al 25% en peso, de ácido metalilsulfónico o metalilsulfonato, y como tercer monómero el 40% en peso, preferiblemente del 20 al 40% en peso, de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser en este caso, por ejemplo, un mono, di, oligo o polisacárido, siendo preferiblemente mono, di u oligosacárido, se prefiere especialmente sacarosa.

20 Los policarboxilatos preferidos son terpolímeros que presentan una masa molecular relativa entre 1.000 y 200.000, preferiblemente entre 200 y 50.000 y especialmente entre 3.000 y 10.000.

25 Los policarboxilatos preferidos son terpolímeros que están neutralizados o completamente o al menos parcialmente, especialmente hasta más del 50%, referido a los grupos carboxilo presentes. En este caso se prefiere especialmente un terpolímero completamente neutralizado que también está constituido por las sales de los ácidos monoméricos, especialmente las sales de sodio o potasio de los ácidos monoméricos, y alcohol vinílico o un hidrato de carbono.

30 Los coadyuvantes preferidos son policarboxilatos que pueden utilizarse o como polvo o como disolución acuosa, prefiriéndose del 20 al 55% en peso de disoluciones acuosas.

35 Los coadyuvantes preferidos son polímeros basados en al menos uno de los siguientes monómeros o mezclas de los mismos: ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, metilostireno, estireno, ácido estirensulfónico. En este caso se prefieren especialmente homo y copolímeros de ácido poliestirensulfónico. Se prefieren homopolímeros de ácido poliestirensulfónico con pesos molares de 10.000 a 1.200.000.

40 Se prefieren homopolímeros de ácido poliestirensulfónico como disoluciones acuosas con del 20 al 50% en peso de sustancia activa.

Se prefieren homopolímeros de ácido poliestirensulfónico como disoluciones acuosas con viscosidades de 5 a 1600 mPa*s.

45 Se prefieren homopolímeros de ácido poliestirensulfónico como disoluciones acuosas con valores de pH de 7 a 11.

Se prefieren copolímeros de ácido poliestirensulfónico-anhídrido de ácido maleico con peso molares de 10.000 a 1.200.000.

50 Se prefieren copolímeros de ácido poliestirensulfónico con una relación molar de ácido estirensulfónico respecto a ácido maleico de 1:1 a 4:1.

55 Como coadyuvantes según la invención también pueden utilizarse, entre otros, vidrio soluble, polímeros de acetato de vinilo, acrilatos, ácido poliláctico, almidón y celulosa, así como aglutinantes formadores de película.

Vidrio soluble

60 Se prefieren disoluciones acuosas de silicato alcalino con una relación molar de dióxido de silicio/óxido de sodio de 1 respecto a 2 a 4 respecto a 1. Preferiblemente, el contenido de sustancia activa de las disoluciones asciende a del 5 al 50% en peso.

Polímeros de acetato de vinilo

65 Se prefieren polímeros basados en al menos uno de los siguientes monómeros o mezclas de los mismos: acetato de vinilo, acrilato de 2-etilhexilo, acroleína, éster acrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, maleato de dibutilo, etileno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, N-hidroximetilacrilamida, N-vinilpirrolidona, estireno, cloruro de terc-butilo, cloruro de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo.

ES 2 332 235 T3

Acrilatos

Se prefieren polímeros basados en al menos uno de los siguientes monómeros o mezclas de los mismos: metacrilato, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, acrilato de 2-etilhexilo, acrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de laurilo y/o metacrilato de metilo, metacrilamida, metacrilonitrilo, ácido metacrílico, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-propilo, acrilato de sec-butilo, estireno, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, propionato de vinilo.

Ácido poliláctico

Además, se prefieren homopolímeros de ácido láctico (polilactidas) o copolímeros de poli(lactida-caprolactona), copolímeros de poli(lactida-glicólida), terpolímeros de poli(lactida-caprolactona-glicólida), terpolímeros de poli(lactida-glicólida-etilenglicol). Los pesos moleculares preferidos son 5.000 a 150.000.

Almidón y celulosa

Además, pueden usarse preparados de almidón solubles y productos de almidón distintos a los anteriormente mencionados, por ejemplo, almidón degradado, almidones de aldehído, etc., carboxialquilcelulosa (sal de Na), hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, alquilcelulosa, alquilhidroxietilcelulosa y alquilo es preferiblemente metilo.

Los coadyuvantes también son homopolímeros basados en acetato de vinilo, copolímeros basados en acetato de vinilo, etileno y cloruro de vinilo, copolímeros basados en acetato de vinilo y un éster vinílico de un ácido carboxílico ramificado de cadena larga, copolímeros basados en acetato de vinilo y éster di-n-butílico de ácido maleico, copolímeros basados en acetato de vinilo y éster de ácido acrílico, copolímeros basados en estireno y éster de ácido acrílico, copolímeros basados en acrilato/viniltolueno, copolímeros basados en acrilato/estireno, copolímeros basados en acrilato/vinilo y/o dispersiones de poliuretano autorreticulantes.

Procedimiento para la preparación del aglomerado

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo, caracterizado porque se aglomeran agregados y/o partículas primarias de

- a) una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o sus polímeros y, si procede,
- b) al menos un sinergista en presencia
- c) de un coadyuvante y, si procede,
- d) un coadyuvante de granulación

y opcionalmente se elimina el coadyuvante de granulación

y opcionalmente se clasifican aglomerados de tamaño adecuado

y opcionalmente se procesan aglomerados de tamaño no adecuado y se recirculan al proceso de aglomeración.

Los componentes a) a d) pueden mezclarse y granularse en una operación de trabajo o en distintas operaciones de separadas en sucesión discrecional.

En la granulación se prefiere un aporte específico de energía de 0,1 a 0,4 kW/kg.

La aglomeración se realiza en una etapa o en varias etapas, preferiblemente a una presión de 10 a 100.000.000 Pa, durante una duración de 0,01 a 1.000 h y a una temperatura de -20 bis +500°C, con especial preferencia a de 50 a 350°C.

El coadyuvante de granulación es preferiblemente al menos un representante del grupo de los alcoholes, cetonas, hidrocarburos, agua.

Preferiblemente, la adición es del 5 al 50% en peso de coadyuvante de granulación referido al sólido seco, con especial preferencia del 10 al 40% en peso.

ES 2 332 235 T3

La aglomeración se realiza preferiblemente en mezcladoras del tipo mezcladoras de doble cono de la empresa TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH, mezcladoras de paletas de doble husillo de la empresa Eirich, modelos de mezcladora Flexomix de la empresa Schugi, mezcladoras de lecho fluidizado de la empresa TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH, mezcladoras de fluidos de la empresa Thyssen Henschel Industrietechnik GmbH, mezcladoras de caída libre de las empresas TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH (modelo WPA6) o Hauf, mezcladoras intensivas-mezcladoras de la empresa Eirich (por ejemplo, modelo R02, R 12, DE 18, Evactherm, mezcladoras de husillo cónico de la empresa Nauta en las que el producto a mezclar se circula por un husillo según el principio de Arquímedes, mezcladoras de enfriamiento de las empresas Papenmeier o Thyssen Henschel Industrietechnik GmbH, mezcladoras de chorro de aire de la empresa TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH, modelos de mezcladoras de rejillas de las empresas Lödige (modelos M5 o M20), TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH o Minox (modelos PSM 10 a 10.000), máquinas mezcladoras planetarias de la empresa Hobart, mezcladoras anulares y de capa anular de las empresas Lödige, (por ejemplo, modelo CB30, mezcladora CB Konti), Niro (modelo HEC), Drais/Mannheim (por ejemplo, modelo K-TTE4), mezcladoras por pulverización de la empresa TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH, mezcladoras basculantes o de contenedores, por ejemplo, de la empresa Thyssen Henschel Industrietechnik GmbH, mezcladoras en zig-zag de la empresa Niro.

El procedimiento según la invención puede realizarse tanto en mezcladoras de alta intensidad como también de baja velocidad.

Las mezcladoras de alta intensidad pueden operar a baja velocidad en una primera etapa de procedimiento y el aporte de energía necesario para la segunda etapa de procedimiento en las mezcladoras de baja velocidad se produce mediante unidades adicionales como, por ejemplo, coronas de cuchillas.

Ejemplos de mezcladoras de alta velocidad son la Lödige™ CB 30 Recycler, la Schugi™ Granulator, la Schugi™ Flexomix, la mezcladora Eirich™ modelo R o la Drais™ K-TTP 80.

Ejemplos de mezcladoras de baja velocidad-granuladoras son la Drais™ K-T 160, así como Lödige™ KM 300. Esta última se denomina frecuentemente mezcladora de rejillas Lödige. Las mezcladoras de rejillas adecuadas presentan como velocidad de rotación de las unidades de mezclado preferiblemente velocidades entre 2 y 7 m/s, mientras que otras mezcladoras adecuadas presentan velocidades de rotación de 3 a 50 m/s, especialmente entre 5 y 20 m/s.

El coadyuvante de granulación se elimina preferiblemente mediante secado. Se prefieren secadores de convección con corriente de desecante sobre el producto a secar, por ejemplo, secadores de cámara, secadores de túnel, secadores de banda, secadores de mezclado (secadores de estantes, secadores de tambor, secadores de paletas).

Se prefieren secadores de convección con corriente de desecante por el producto a secar, por ejemplo, tostadores (secadores de tostación), secadores de cámara-rejilla, secadores de paletas (secadores centrifugos), molinos secadores.

Se prefieren secadores de convección con corriente de desecante alrededor del producto a secar, por ejemplo, secadores por flotación (secadores neumáticos, secadores de lecho fluidizado, secadores ciclónicos, secadores por pulverización), secadores de lecho esférico (secadores de sustrato esférico).

Se prefieren secadores de contacto, por ejemplo, secadores de cámara, secadores de capa fina (secadores tubulares en espiral, secadores de rodillos, evaporadores de husillo), mezcladoras-secadores (secadores tubulares, secadores de estantes-tambor, secadores de paletas).

Se prefieren secadores a vacío, por ejemplo, estufas de secado al vacío, secadores de rodillos al vacío, secadores de paletas al vacío.

La temperatura de entrada del gas a los secadores asciende a de 50 a 320°C, preferiblemente 60 a 250°C, la temperatura de salida es preferiblemente 25 a 180°C.

Los aglomerados de tamaño adecuado se clasifican mediante los procedimientos de clasificación según el estado de la técnica (tamizado, aventado, etc.).

El procesamiento de aglomerados de tamaños de grano no adecuados se realiza preferiblemente mediante molienda.

60 Masa de moldeo de polímero ignífuga

La invención también se refiere a una masa de moldeo de polímero ignífuga que contiene los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención.

65 Preferiblemente, la masa de moldeo de polímero ignífuga contiene

1 al 50% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo,

ES 2 332 235 T3

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

0 al 60% en peso de aditivos

5 0 al 60% en peso de carga.

Con especial preferencia, la masa de moldeo de polímero ignífuga contiene

10 5 al 30% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo,

5 al 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos

15 5 al 40% en peso de aditivos

5 al 40% en peso de carga.

Preferiblemente, en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

20

Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoestables se trata de polímeros de formaldehído, epóxido, melamina, resina fenólica y/o poliuretanos.

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de poliestireno HI (alto impacto), éteres polifenilénicos, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas o mezclas de polímeros del tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno).

En el caso de los polímeros termoplásticos se trata especialmente de poliamida, poliéster o ABS.

30

Cuerpos moldeados de polímero ignífugos

35 La invención también se refiere a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero que contienen los aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la invención y/o las masas de moldeo de polímero ignífugas según la invención.

Preferiblemente, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero contienen

40 1 al 50% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

0 al 60% en peso de aditivos

45 0 al 60% en peso de carga.

Con especial preferencia, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero contienen

50 5 al 30% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo

5 al 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos

55 5 al 40% en peso de aditivos

5 al 40% en peso de carga.

Determinación de la distribución de grano mediante análisis granulométrico

60

En una máquina de tamizado de la empresa Retsch se utilizan los insertos con tamices deseados. En este caso, la abertura de malla de los tamices disminuye de arriba a abajo. 50 g del polvo que va a investigarse se aplican sobre el tamiz más ancho. Mediante el movimiento vibratorio de la máquina de tamizado, el material pulverulento se mueve por los distintos tamices. Los residuos sobre los tamices se pesan y se relacionan matemáticamente con la pesada de material. A partir de los valores pueden calcularse valores de d_{50} (diámetro medio de partícula) y d_{90} .

65

ES 2 332 235 T3

Determinación de los valores de color

El gránulo que va a investigarse se trata térmicamente 15 min en un horno de mufla a 280°C. El grado de blancura se determina después con un colorímetro del modelo [®]Luci 100 de la empresa Dr. Lange. Los valores de color se especifican en el sistema según Hunter (sistema CIE-LAB). Los valores de L van de 0 (negro) a 100 (blanco), los valores de a de -a (verde) a +a (rojo) y los valores de b de -b (azul) a +b (amarillo). Cuanto más negativo sea el valor de b, más azul intenso será el material investigado.

10 *Abrasión*

La muestra se tamiza con una cuba vibratoria VE 1000 de la empresa Retsch 2 min a una amplitud de 2 mm sin interrupción por un tamiz de 0,2 mm. La cantidad de muestra deberá elegirse de forma que después del tamizado estén presentes al menos 50 g de material más grueso de 200 μm . Los 50 g de la fracción que son más gruesos de 200 μm se pesan exactamente a 0,1 g de exactitud en un tamiz de 200 μm . Se añaden 18 esferas de acero (diámetro 10 mm, peso total 72,8 g), a continuación se pone en funcionamiento la máquina de tamizado durante 5 min a una amplitud de 2 mm sin interrupción. Después de la molienda, las esferas de acero se quitan y la muestra completa se aplica a un tamiz de 200 μm y se tamiza de nuevo 2 min a una amplitud de 2 mm sin interrupción. La proporción en porcentaje de material que es más fina de 200 μm proporciona la abrasión.

Ejemplo 1

(Comparación)

En una mezcladora de rejas de 20 l de la empresa Lödige se disponen 3,920 g de fosfinato de aluminio. A temperatura ambiente se inyectan 0,080 kg de PVA que está disuelto en 1,333 kg de agua durante 15 min. Esto tiene lugar con mezclado continuo a un número de revoluciones nominal (aproximadamente 230 rpm) y cabezales de cuchillas en funcionamiento. Luego se mezcla posteriormente 5 min. El producto se seca en un secador de laboratorio de la empresa Retsch 60 min a una temperatura de entrada del aire de 120°C, luego se tamiza mediante dos tamices (200 μm y 1700 μm). El producto bueno es la fracción de grano superior a 200 μm e inferior a 1700 μm .

Ejemplo 2

Se prepara un aglomerado como en el ejemplo 1 a partir de 3,920 g de fosfinato de aluminio y 0,178 kg de PCA que está disuelto en 1,236 kg de agua mediante mezclado, secado y tamizado.

40 Ejemplo 3

(Comparación)

En una mezcladora de la empresa Schugi (modelo Flexomix 160) con lecho fluidizado discontinuo conectado aguas abajo se mezclan entre sí durante un hora 1470 kg de una mezcla de 67% en peso de fosfinato de aluminio y 33% en peso del sinergista 1 y una disolución de 30 kg de PVA en 448 kg de agua y se secan posteriormente al contenido de humedad deseado (temperatura de entrada del aire 150°C). El producto se tamiza con un tamiz de Allgaier mediante un tamiz de 800 μm y mediante un tamiz de 200 μm .

50 Ejemplo 4

Se prepara un aglomerado como en el ejemplo 4 a partir de 1470 kg de una mezcla de 67% en peso de fosfinato de aluminio y 33% en peso del sinergista 1 y una disolución de 67 kg de PCA en 411 kg de agua mediante mezclado, secado y tamizado.

Ejemplo 5

60 (Comparación)

Sobre un plato granulador de aproximadamente 70 cm de diámetro se disponen 0,376 kg de una mezcla de 10% en peso de fosfinato de aluminio y 90% en peso del sinergista 1 y se granula mediante pulverización de una disolución de 0,050 kg de PAS en 0,264 kg de agua. La velocidad de giro del plato asciende a 70 rpm, el ángulo de incidencia de 70 a 75 grados, reina temperatura ambiente. El producto se seca en un secador de laboratorio de la empresa Retsch 60 min a una temperatura de entrada del aire de 120°C, luego se tamiza mediante dos tamices (600 μm y 3.000 μm). El producto bueno es la fracción de grano superior a 600 μm e inferior a 3.000 μm .

ES 2 332 235 T3

Ejemplo 6

5 Se prepara un aglomerado como en el ejemplo 1 a partir de 3,978 kg de una mezcla de 90% en peso de fosfinato de aluminio y 10% en peso del sinergista 1 y una disolución de 0,067 kg de PSS que está disuelto en 1,668 kg de agua mediante mezclado, secado y tamizado.

Ejemplo 7

10 Se prepara un aglomerado como en el ejemplo 1 a partir de 3,962 kg de una mezcla de 64% en peso de fosfinato de aluminio, 31% en peso del sinergista 1 y 5% en peso del sinergista 2 y una disolución de 0,160 kg de PMS que está disuelto en 1,594 kg de agua mediante mezclado, secado y tamizado.

15 Ejemplo 8

20 Se prepara un aglomerado como en el ejemplo 5 a partir de 0,380 g de una mezcla de 92% en peso de fosfinato de aluminio y 10% en peso del sinergista 2 y una disolución de 0,054 kg de Na 4/1 que está disuelto en 0,263 kg de agua mediante mezclado, secado y tamizado.

Ejemplo 9

(Comparación)

25 En una mezcladora de rejillas Lödige se mezcla 2,626 kg de fosfinato de aluminio y 1,294 kg del sinergista. Después se prepara un aglomerado como en el ejemplo 1 mediante pulverización de 0,402 kg de AM que está disuelto en 1,952 kg de agua y posterior secado y tamizado.

30 Ejemplo 10

(Comparación)

35 En una mezcladora de rejillas de 20 l de la empresa Lödige se mezclan 1,280 kg de fosfinato de aluminio y 2,640 kg del sinergista 1. A temperatura ambiente se pulverizan 2,135 kg de agua durante 15 min. Esto tiene lugar con mezclado continuo a un número de revoluciones nominal (aproximadamente 230 rpm) y cabezales de cuchillas en funcionamiento. Luego se mezcla posteriormente 5 min. El producto se seca en un secador de laboratorio de la empresa Retsch 60 min a una temperatura de entrada del aire de 120°C, luego se tamiza mediante dos tamices (200 μm y 1700 μm). El producto bueno es la fracción de grano superior a 200 μm e inferior a 1700 μm .

45 Se encontró que con la elección de un coadyuvante adecuado puede prevenirse en gran parte la decoloración con el calentamiento de los aglomerados de agentes ignífugos que contienen fósforo, como a partir de la comparación de los valores de color de los ejemplos 1 y 3 (ejemplos comparativos) con los valores de color de los ejemplos según la invención 2, 4, 6, 7 y 8. En los ejemplos según la invención esto resulta de los altos valores para los valores de color L (intervalo según la invención: 80 a 99,9, con especial preferencia 85 a 98) y los bajos valores para los valores de color a y b (intervalos según la invención: valores de color a de -2 a +2, con especial preferencia -1 a +1,5 y para los valores de color b de -2 a +8, con especial preferencia -1 a +7).

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla 1

	Ejemplo	1 comparativo	2	3 comparativo	4	5 comparativo	6	7	8	9 comparativo	10 comparativo
Componente A	Fosfinato de aluminio	98	98	66	66	9,5	89,6	63	85,5	66	32
Componente B	Sinergista 1			32	32	84,5	9,9	31		32	66
Componente C	Sinergista 2							5	9,5		
Componente D	PVA	2		2							
	PCA		2		2						
	PAS					5					
	PSS						0,5				
	PSM							1			
	Na 4/1								5		
	AM									0,5	
	EVA										0,5
	Grado de blancura	70,93	94,9	74,4	88,35	93,93	93,09	92,95	95,87	92,7	93,0
	Grado de	4,74	0,06	3,26	1,05	0,27	0,25	-0,49	0,03	0,4	0,1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	blancura																			
	Grado de blancura	Valor de b	12,97	0,31	10,57	6	1,59	2,99	2,87	0,22	3,6									1,3
	Humedad residual	[% en peso]	0,2	0,3	0,3	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4									0,4
	Abrasión	[%]	71	34	57	75	83	81	87	95	77									63

Tabla 2

Componente	Ejemplo		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	Fosfinato de aluminio	[kg]	comparativo	3,920	comparativo		comparativo				comparativo	comparativo
	Mezcla de fosfinato de aluminio y sinergistas	[kg]			1470	1470	0,376	3,978	3,962	0,380		
Componente B	Sinergista 1										1,294	2,640
	Agua	[kg]	1,333	1,236	448	411	0,264	1,668	1,594	0,263	1,952	2,135
Componente D	PVA	[kg]	0,080		30							
	PCA	[kg]		0,178		67						
	PAS	[kg]					0,050					

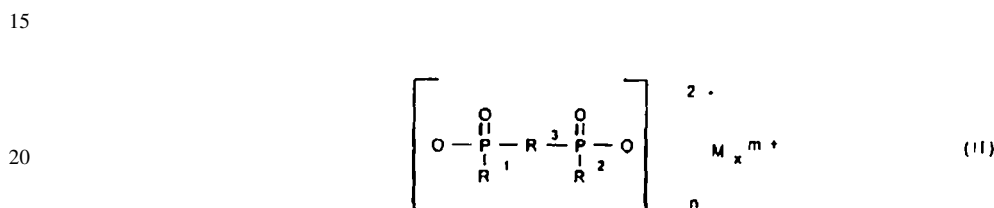
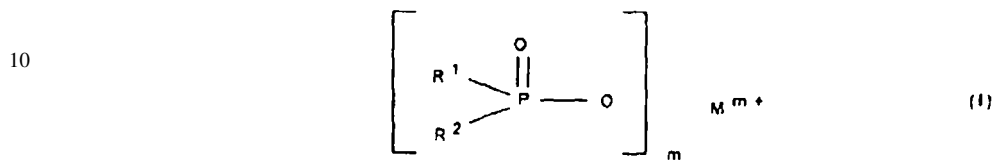
ES 2 332 235 T3

Productos químicos usados

	Fosfinato de aluminio	®Exolit OP1230 de la empresa Clariant GmbH
5	AM	dispersión acuosa de polímero de éster de ácido acrílico-éster de ácido metacrílico, 49,8%, ®Acronal 18D, empresa BASF
	EVA	dispersión acuosa de terpolímero de etileno-éster de ácido acrílico-acetato de vinilo, aproximadamente 51% en peso, ®Airflex EAF375, empresa Air Products
10	Na 4/1	disolución acuosa de silicato de sodio, 8,3% en peso de Na ₂ O, 28,18% en peso de SiO ₂ , empresa Clariant France
15	PAS	ácido poliacrílico, sal de sodio, MW = 30.000, 40% en peso de disolución acuosa, empresa Sigma-Aldrich
	PCA	copolímero de acrílico/ácido maleico, sal de sodio, MW = 50.000 ®Sokalan CP 5, 45% en peso de disolución, empresa BASF
20	PSM	copolímero de (ácido 4-estirensulfónico-ácido maleico), sal de sodio, MW = 20.000, 25% en peso de disolución acuosa, empresa Sigma-Aldrich
	PSS	poli-(4-estirensulfonato), sal de sodio, 30% en peso de disolución acuosa, empresa Sigma-Aldrich
25	PVA	poli(alcohol vinílico), ®Mowiol 3-85, empresa Kuraray
	Sinergista 1	®Melapur 200-70, empresa Ciba SC
30	Sinergista 2	®Firebrake 500, empresa Borax
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

REIVINDICACIONES

1. Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo que contienen como componente A 6 al 99,99% en peso de agregados y/o partículas primarias de una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o de sus polímeros,



25 en las que

R¹, R² son iguales o distintos y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo;

R³ significa alquileno C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquil C₆-C₁₀-arileno o aril C₆-C₁₀-alquileno;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Zn, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base de nitrógeno protonada;

m significa 1 a 4; n 1 a 4; x 1 a 4;

como componente B 0 al 90% en peso de un sinergista

como componente C 0 al 20% en peso de compuestos de los elementos calcio, magnesio y/o cinc y

como componente D 0,01 al 20% en peso de coadyuvante, tratándose en el caso del coadyuvante de ácido poliestirensulfónico, copolímeros de ácido poliestirensulfónico-anhídrido de ácido maleico y/o vidrio soluble y/u homopolímeros o polímeros mixtos basados en al menos un monómero del grupo ácido maleico y/o ácido estirensulfónico.

2. Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la reivindicación 1, **caracterizados** porque contienen

6 al 99,9% en peso de componente A

6 al 90% en peso de componente B

0 al 20% en peso de componente C

0,01 al 20% en peso de componente D.

3. Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque contienen

6 al 99,89% en peso de componente A

6 al 90% en peso de componente B

0,1 al 20% en peso de componente C

0,01 al 20% en peso de componente D.

ES 2 332 235 T3

4. Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque contienen

20 al 98,9% en peso de componente A

20 al 74% en peso de componente B

1 al 10% en peso de componente C

0,1 al 5% en peso de componente D.

5. Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque en el caso del componente B se trata de fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem, polifosfatos de melon, cianurato de melamina y/o productos de condensación de melamina como melam, melem y/o melon.

6. Aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque en el caso del componente C se trata hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, borato de magnesio, carbonato cálcico, borato de calcio, piroborato de calcio, óxido de cinc, hidróxido de cinc, borato de cinc, fosfato de cinc y/o pirofosfato de cinc.

7. Masa de moldeo de polímero ignífuga que contiene

1 al 50% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

0 al 60% en peso de aditivos

0 al 60% en peso de carga.

8. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero ignífugos que contienen

1 al 50% en peso de aglomerados de agentes ignífugos termoestabilizados que contienen fósforo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

0 al 60% en peso de aditivos

0 al 60% en peso de carga.

9. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímero ignífugos que contienen 60 al 98% en peso de masa de moldeo de polímero ignífuga según la reivindicación 7, 2 al 40% en peso de polímero o mezclas de los mismos.